

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54045397 A**

(43) Date of publication of application: **10.04.79**

(51) Int. Cl.

C08G 63/34

(21) Application number: **52111548**

(22) Date of filing: **19.09.77**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **OKUMURA NORIYA
KUNO TADASHI
MORIMATSU YASUO**

(54) PREPARATION OF POLYESTER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester having a high softening point and improved color, by polycondensation of a glycol ester of a bifunctional aromatic carboxylic acid, using the reaction product of a titanium compound with an aromatic multivalent carboxylic acid and a phosphorus compound as a catalyst.

CONSTITUTION: A glycol ester of a bifunctional aromatic carboxylic acid, e.g. terephthalic acid, etc. and/or its

low polymer is subjected to polycondensation with the reaction product of a titanium compound expressed by the formula $Ti(OR)_4$ (R is alkyl group) with an aromatic multivalent carboxylic acid expressed by formula I: (n is an integer 2W4) or its anhydride in the presence of a phosphorus compound of formula II: (R_1 , R_2 , and R_3 are H or alkyl groups; at least one of the R_1 , R_2 , and R_3 is alkyl group) as a catalyst. Tetrapropyl titanate, tetrabutyl titanate, etc. may be cited as the titanium compound.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑫公開特許公報(A)

昭54—45397

⑤Int. Cl.²
C 08 G 63/34識別記号 ⑥日本分類
26(5) D 12
26(5) D 101.21庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)4月10日
7102—4 J発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ポリエステルの製造方法

①特 願 昭52—111548

②出 願 昭52(1977)9月19日

⑦発 明 者 奥村宣也
愛媛県伊予郡砥部町宮内字西代
甲550—40

⑦発 明 者 久野正

松山市南吉田町2750—1

同 森松康夫

松山市高岡町698—26

①出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑭代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

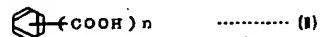
2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を触媒の存在下重縮合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒として下記一般式(I)



〔式中、Rはアルキル基である。〕

で表わされるチタン化合物と下記一般式(II)



〔式中、nは2～4の整数である。〕

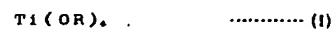
で表わされる芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物Aに下記一般式(III)



〔式中、R₁、R₂及びR₃は水素原子又はアルキル基であつて、R₁、R₂及びR₃の少なくとも1個はアルキル基である。〕

で表わされるリン化合物を反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

- (2) 重縮合触媒を構成する反応生成物Aが下記一般式(I)



〔式中、Rはアルキル基である。〕

で表わされるチタン化合物と該チタン化合物1モルに対し1/2～2 1/2モルの割合の下記一般式(II)



〔式中、nは2～4の整数である。〕

で表わされる芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物である特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの製造方法。

- (3) 重縮合触媒が反応生成物Aと該反応生成物

A 中のチタン原子 1 モルに対し $\frac{1}{3}$ ～ 6 モルの割合の下配一般式 (II)



式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子又はアルキル基であつて、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも 1 個はアルキル基である。

で表わされる反応生成物である特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のポリエステル製造方法。

- (4) 重縮合触媒を構成する反応成分であるチタン化合物が下配一般式 (I')



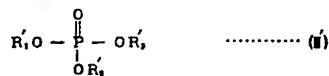
式中、 R' は炭素数 3 又は 4 のアルキル基である。

で表わされるチタン化合物である特許請求の範囲第 1 項～第 3 項いずれか 1 項記載のポリエステルの製造方法。

- (5) 重縮合触媒を構成する反応成分である芳香

族多価カルボン酸又はその無水物がフタル酸、トリメリツト酸、ヘミメリツト酸、ピロメリツト酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれた、少なくとも一種の化合物である特許請求の範囲第 1 項～第 4 項いずれか 1 項記載のポリエステルの製造方法。

- (6) 重縮合触媒を構成する反応成分であるリン化合物が下配一般式 (II')



式中、 R'_1 、 R'_2 及び R'_3 は水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であつて、 R'_1 、 R'_2 及び R'_3 の少なくとも 1 個は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。

で表わされるリン化合物である特許請求の範囲第 1 項～第 5 項いずれか 1 項記載のポリエステルの製造方法。

- (7) 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステルがテレフタル酸のグリコールエステルである特許請求の範囲第 1 項～第 6 項いずれ

か 1 項記載のポリエステルの製造方法。

- (8) 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステルがテレフタル酸のエチレングリコールである特許請求の範囲第 1 項～第 6 項いずれか 1 項記載のポリエステルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法、特に高軟化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエステルを製造する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエステルは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエステルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサン-1,4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレ

フタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を減圧下加熱して重縮合反応せしめることによつて製造されている。この重縮合反応は触媒を使用することによつてはじめて円滑に進行し、且つ商品価値のある製品が得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、優れた重縮合触媒能を有しているものとしてテトラブチルチタネートの如きチタン化合物が知られている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは黄色を帯び易く、特に工業的生産速度が得られる程度の量使用した場合は、得られるポリエステルは褐色な黄色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の着色を防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭 48-2229 号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特公昭 47-

26597号公報には α -チタン酸を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、また後者の方法では α -チタン酸が変質し易いなど、その保存、取扱いが容易でなく、いずれも工業的に採用するには適当な方法でない。また、特公昭43-9759号公報には亜リン酸のチタニウム塩を使用する方法が示されており、特開昭48-49893号公報にはチタン化合物とホスフィン酸との縮合物を使用する方法が示されている。しかしながら、これらのチタン-リン化合物は均一で透明な触媒溶液にならず、白〜黄色の沈澱を含む溶液になる。反応速度が一定で且つ均一な高品質のポリエステルを製造するには、極く少量の触媒を定量的に添加する操作が不可欠であり、均一な触媒溶液にすることは触媒の取扱い上極めて重要である。特に、触媒を均一な溶液にすることは、触媒の計量、添加を自動的に行なうことを可能にし、工業的には極めて重要である。しかも、上記チタン-

リン化合物を用いた場合、生産性をあげるために重縮合反応温度を高くすると、得られるポリエステルはかなり強い黄色を呈し、商品価値が著しく低下する。

本発明者は、以上の事情に鑑み、均一で透明な触媒溶液の調整、触媒溶液の安定性、触媒の活性及び生成ポリエステルの品質等全てを満足し得るチタン化合物について鋭意研究した結果、テトラブチルチタネートとトリメリット酸とを反応せしめ、次いでこの生成物に更にトリブチルホスフェートを反応せしめて得られる反応生成物は上記条件の全てを満し、得られるポリエステルは高軟化点で且つ色調も良好なことを知った。本発明は、この知見に基づいて更に鋭意研究を重ねた結果完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重縮合反応触媒として下記一般式(I)



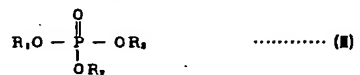
[式中、Rはアルキル基である。]

で表わされるチタン化合物と下記一般式(II)



[式中、nは2〜4の整数である。]

で表わされる芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物Aに下記一般式(III)



式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子又はアルキル基であつて、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも1個はアルキル基である。

で表わされるリン化合物とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性芳香族カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコール又はそのエステル形成性誘導体

とを加熱反応せしめることによつて製造される。

ここで使用する二官能性芳香族カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭素数1〜4のアルキルエステル、フェニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、 β -ヒドロキシエトキシ安息香酸等であつてもよく、また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一部を他の二官能性芳香族カルボン酸及び/又は例えば、セバシン酸、アジピン酸、蔞酸の如き二官能性脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の如き二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体で置き換えてもよい。

グリコールとはエチレングリコールを主たる

対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。その他テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、シクロヘキサーン-1,4-ジメタノール等の脂肪族、脂環族グリコールであつてもよい。

かかる酸成分とグリコール成分とからグリコールエステル及び／又はその低重合体を製造する方法は、例えばポリエチレンテレフタレート の構成原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般に採用される。これらの反応には任意の触媒を使用することができるが、本発明の目的を勘案し、色調に悪影響を及ぼさないものを選択して使用するのが好ましい。

しい。

また、上記チタン化合物と芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物Aに、更に反応させるリン化合物は、下記一般式(II)

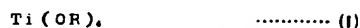


但し、式中の R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子又はアルキル基であつて、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも1個はアルキル基である。具体的にはリン酸のモノアルキルエステル、ジアルキルエステル、トリアルキルエステル又は混合アルキルエステルであり、特に炭素数1～4のアルキル基によるエステルが好ましい。また、これらのリン化合物は1種のみ単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

上記チタン化合物と芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応は、溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物の一部又は全部を溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で30分程度以上反応させれば

本発明の方法において使用する重縮合反応触媒は、チタン化合物と芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物Aに、更にリン化合物を反応せしめて得られる反応生成物である。

ここで使用するチタン化合物は、下記一般式(I)



但し、式中のRはアルキル基であり、特に炭素数3又は4のアルキル基の場合、即ちテトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート又はテトラブチルチタネートが好ましい。かかるチタン化合物は2種以上併用してもよい。

かかるチタン化合物と反応させる芳香族多価カルボン酸又はその無水物は、下記一般式(II)



但し、式中のnは2～4の整数である2価、3価又は4価のベンゼンカルボン酸又はその無水物であり、なかでも無水物を形成できるもの、即ちフタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物が好ま

しい。この際の反応圧力は特に制限なく、常圧で充分である。なお、溶媒としては芳香族多価カルボン酸又はその無水物の一部又は全部を溶解し得るものであれば使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、ベンゼン等が好ましく、特にポリエステルを構成するグリコール成分と同じグリコールが好ましい。

この反応におけるチタン化合物と芳香族多価カルボン酸又はその無水物とのモル比は広い範囲をとることができるが、チタン化合物があまりに多いと得られるポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると重縮合反応が充分に進行し難くなる傾向があるため、チタン化合物1モルに対し芳香族多価カルボン酸又はその無水物を $1/2 \sim 2 1/2$ モルの割合で使用するのが好ましい。

このようにして得たチタン化合物と芳香族トリカルボン酸又はその無水物との反応生成物Aは、溶液のまま次のリン化合物との反応に用いてもよいし、アセトン等によつて再結晶製した

後再び溶媒に溶解して次のリン化合物との反応に用いてもよい。

このようにして得た反応生成物Aとリン化合物との反応は、反応生成物Aの溶液にリン化合物を滴下し、150～200℃の温度で30分程度以上反応させればよい。この際の反応圧力も特に制限はなく、常圧で充分である。また、溶剤としては、上記チタン化合物と芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応に使用されるものが任意に使用されるが、上記反応と同様にポリエステルを構成するグリコール成分と同じグリコールを使用すれば、反応後の生成溶液をそのまま使用できるので特に工業的に有利である。

この反応に使用するリン化合物の量は広い範囲をとることができるが、リン化合物があまりに少ないと得られるポリエステルの色調、軟化点が悪化する傾向があり、逆にリン化合物があまりに多いと重縮合反応が十分に進行し難くなる傾向があるため、上記チタン化合物と芳香族

多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物A中のチタン原子1モルに対しリン化合物を $\frac{1}{3}$ ～6モルの割合で使用するのが好ましく、特に $\frac{1}{2}$ ～3モルの割合が好ましい。

このようにして得た上記反応生成物Aとリン化合物との反応生成物（以下含リンチタン化合物と言う）の使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと充分な重縮合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があるので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対しチタン原子換算で0.001～0.05モル%、好ましくは0.005～0.03モル%である。また、その添加時期は、重縮合反応が完結する以前であれば何時でもよいが、重縮合反応開始前から開始直後までの間に添加するのが好ましい。特にエステル交換触媒としても使用するとき、エステル交換反応開始前から開始直後までの間に上記量添加するのが好ましい。なお、本発明の目的を逸脱しない範囲

で他の重縮合反応触媒例えばアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物等を併用することもできる。

本発明における重縮合反応は、特別な条件を採用する必要はなく、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルのする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に前記量の含リンチタン化合物を添加したテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び/又はその低重合体を減圧下、その融点以上300℃以下の温度に加熱して発生するグリコールを留去することによつて重縮合反応せしめる方法が採用される。また、含リンチタン化合物をエステル交換触媒としても使用する場合、そのエステル交換反応にも特別の条件を採用する必要はなく、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記量の含リンチタン化合物を添加した反応混合物（テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコール又はこれらとこれらの反応

生成物との混合物）を常圧、若干の加圧下（通常10kg/cm²程度以下）又は若干の減圧下（通常50mmHg程度迄）150～250℃に加熱し、常生するアルコールを留去することによつてエステル交換反応せしめた後、次いで重縮合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に単官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸塩、γ-ヒドロキシプロパンスルホン酸塩等を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが実質的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能以上の多官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必要に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、艶消剤、螢光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、帯電防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重量部であり、(γ)はオルソクロロフェノールを溶媒とし35℃で凝固して得

た粘度から求めた極限粘度である。色調はポリマーを窒素気流中200℃で20分間熱処理して結晶化せしめた後その表面色をカラーマシニングM-20型(カラーマシニング社製)で測定して得たL値とb値で示した。L値は明度を示し数値が大きい程明度が高いことを示し、b値はその値が(+)側に大きい程黄の度合いが大きく、(-)側に大きい程青の度合いが大きいことを示す。軟化点はペネトレーション法により測定した。

実施例 1

(イ) 触媒の調整

攪拌機、精留塔及びブタノール留出コンデンサーを設けた反応器にエチレングリコール380部、テトラブチルチタネート35部及び無水トリメリツト酸39部(2倍モル対テトラブチルチタネート)を仕込み、常圧下150℃~180℃に加熱し、反応の結果生成するブチルアルコール及びエチレングリコールモノブチルエーテルを系外に留出せしめな

し、320部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート0.21部及び脱消剤として二酸化チタン4.85部を添加し、更に上記(イ)で得た触媒溶液を液中のチタン原子が0.015モル%対ジメチルテレフタレートになる量加え、しかる後反応混合物を攪拌機及びエチレングリコール留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230℃から285℃に徐々に昇温すると共に常圧から1mmHgの高真空に圧力を下げながら重縮合反応せしめた。全重縮合反応時間3時間30分で $[\eta]$ 0.642のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は260.7℃、色調はL値82.6、b値2.3であつた。

比較のため上記(イ)で得た触媒溶液の代りにテトラブチルチタネート0.26部(チタン原子として0.015モル%対ジメチルテレフタレート)を使用する以外は上記(イ)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの $[\eta]$ は0.648、色調はL値78.3、b値11.7、

から60分反応させて、留出物が31部に達した時点で反応を終了し、常温に冷却した。

得られた反応溶液を187部採取し、これにトリブチルホスフエート22.2部(2倍モル対反応溶液中のチタン原子)を窒素中常圧下攪拌しながら滴下した。滴下終了後加熱し、内温170℃~180℃附近でエチレングリコールモノブチルエーテルが留出した。内温が193℃に達した時点で反応を打ち切り、常温まで冷却した。微黄色の透明な触媒溶液を得た。

(ロ) ポリエステルの製造

ジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部、酢酸マンガン0.18部及び酢酸コバルト0.12部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後3時間で内温は230℃に達

軟化点は259.1℃であつた。

実施例 2

実施例1-(イ)において使用したトリブチルホスフエートの量を第1表に示すように種々変える以外は実施例1-(イ)と同様に反応せしめて夫々透明な触媒溶液を得た。夫々の溶液を液中のチタン原子が0.015モル%対ジメチルテレフタレートになる量用いて実施例1-(ロ)と同様にしてポリマーを得た。結果は第1表に示した。

第 1 表

実験 番号	トリブチルホ スフエート量 (モル)	ポリマー特性			
		$[\eta]$	軟化点 (℃)	色 調	
				L	b
2-1	0.2	0.655	259.3	79.2	10.1
2-2	0.5	0.658	261.2	82.4	5.3
2-3	1	0.662	260.9	81.0	3.6
2-4	4	0.631	260.3	82.5	2.0
2-5	10	0.432	257.9	82.8	1.5

表中のトリブチルホスフェート量のモルは、触媒溶液中のチタン原子1モルに対するモル割合を示す。

実施例3及び4

実施例1-(i)において使用したトリブチルホスフェートの代りにトリメチルホスフェート、ジブチルホスフェートを夫々第2表に示す量使用する以外は実施例1-(i)と同様に反応せしめて、夫々微黄色の透明な触媒溶液を得た。夫々の触媒溶液を液中のチタン原子が0.015モル%対ジメチルテレフタレートになる量用いて実施例1-(ii)と同様にしてポリマーを得た。結果は第2表に示した。

	リン化合物		ポリマー特性			
	種 類	量 (モル)	$[\eta]$	軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)	色 調	
					L	b
実施例3	トリメチルホスフェート	2	0.669	260.0	80.0	2.1
" 4	ジブチルホスフェート	2	0.663	260.5	82.4	1.8

表中のリン化合物の量のモルは触媒溶液中のチタン原子1モルに対するモル割合を示す。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前 田 純 博

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.